



TITLE:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

AUTHOR(S):

村田, 靖次郎

CITATION:

村田, 靖次郎. 特異な構造をもつ有機分子の電子的性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 5-6

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/174001>

RIGHT:

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質

Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

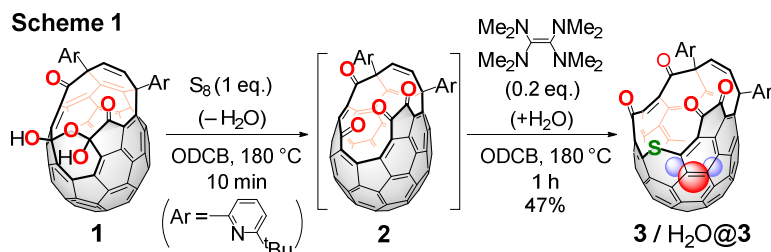
京都大学化学研究所 構造有機化学 村田 靖次郎

背景と目的

フラーレンの骨格内には直径 4 Å 程度の空間があり、骨格上に開口部を形成すると、原子または小分子が開口部から内包されることが知られている^{1,2}。当研究室では、原子・小分子を内包したまま開口部を完全に閉じる手法を確立することにより、ヘリウム³、水素分子⁴、水分子⁵を内包したフラーレンの合成法を開発してきた。より大きい分子を内包させるためには、開口部を効果的に拡大することが重要である。そこで本研究では、開口部への硫黄挿入を機軸とした巨大開口部の形成と水分子の内包挙動について検討した。

結果・考察

開口フラーレン **1** からの熱的な脱水により生成するテトラケトン **2**⁵ について DFT 計算 (B3LYP/6-31G*) を行った結果、開口部に LUMO が局在化していることがわかった。そこで、**1** と単体硫黄を 1,2-ジクロロベンゼン (ODCB) 溶液中 180 °C で加熱し、**2** を系中で発生させた後、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレンを加えることにより開口部への硫黄挿入反応⁶を検討した (Scheme 1)。得られた生成物の ¹H NMR (CDCl₃) を測定すると、**1** で観測された 2 本の水酸基のシグナル ($\delta = 6.02$ and 5.56 ppm) が消失し、¹³C NMR (CDCl₃) ではカルボニル基の 4 本のシグナル ($\delta = 190.78, 185.59, 182.74$ and 180.72 ppm)⁷ が観測された。また、FTICR MS (-APCI)⁷ では、[**2**]+S に相当するピークが観測された。これらの結果から、硫黄を含む 17 員環の巨大な開口部を持つ C₆₀ 誘導体 **3** が生成したと考えられる。



これまでに報告されている **4**⁸ および **5**⁹ の骨格内には、室温で水分子が内包され、¹H NMR において高磁場領域に鋭い一重線を与えることが知られている。これに対して、**3** の ¹H NMR (CDCl₃) では、幅広いシグナル ($\delta = -11.4$ ppm) が観測された。このシグナルは D₂O を加えることで消失し、かつ NOESY 測定 (25 °C) において溶媒中の水分子との間に化学交換ピークを示したことから、溶液中室温において水分子が **3** には 55% 内包されており、骨格外部の水分子との間で平衡状態にあることがわかった。

さらに、**3** の温度可変 ¹H NMR 測定を行うと、-25 °C では鋭い一重線へと変化し、これに伴い水分子の内包率も 67% に増大することがわかった。これは **3** の骨格内側と外側の水分子との交換が低温では抑制され、より安定な H₂O@**3** の生成が促進されたためと考えられる。¹H NMR の積分強度から、25 °C

と 0 °C における $3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}@3$ の平衡定数はそれぞれ 154 M^{-1} , 587 M^{-1} と決定された. これらの値から熱力学的パラメーター ($\Delta H = -8.6 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S = -19 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$) を見積もった結果, 内包された水分子と **3** の炭素骨格との間には比較的強い相互作用が働くことがわかった.

以上の実験結果から, 含硫黄開口体 **3** は, **4** あるいは **5** と比較してより大きい開口部をもつことが予想される. そこで, 窒素分子の導入をモデル系として, 開口部を通過する活性化エネルギーを求めた. 理論計算 (M06-2X/6-31G*//M06-2X/3-21G) の結果, **4** および **5** における活性化エネルギー (ΔE) はそれぞれ 7.0 および 11.2 kcal/mol であるのに対し, **3** では 6.8 kcal/mol となり, **3** がこれまでで最大の開口部をもつことが示唆された. また, **3** の ΔE は **2** の値 (31.6 kcal/mol) より顕著に低下しており, 硫黄の挿入により開口部が効果的に拡大されたことが示された.

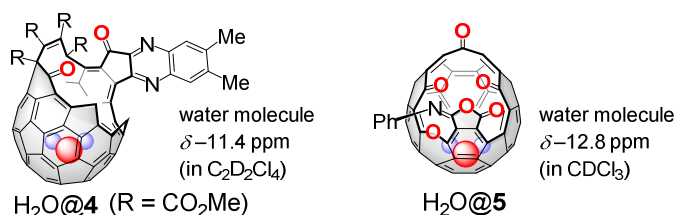


Chart 1. Reported Open-Cage Fullerenes Encapsulating a Water Molecule

参考文献

- 1) M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, Organic Nanomaterials, Torres T, Bottari G, Eds., Wiley-Blackwell, **2013**, in press.
- 2) G. C. Vougioukalakis, M. M. Roubelakis, M. Orfanopoulos, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 817.
- 3) Y. Morinaka, F. Tanabe, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2010**, 4532.
- 4) K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* **2005**, 307, 238.
- 5) K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, 333, 613.
- 6) Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1600.
- 7) This study was carried out with the NMR and FTICR MS spectrometers in the JURC at Institute for Chemical Research, Kyoto University.
- 8) S.-i. Iwamatsu, T. Uozaki, K. Kobayashi, S. Re, S. Nagase, S. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2668.
- 9) Z. Xiao, J. Yao, D. Yang, F. Wang, S. Huang, L. Gan, Z. Jia, Z. Jiang, X. Yang, B. Zheng, G. Yuan, S. Zhang, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16149.